

L13 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN
 AN 1998:298071 CAPLUS
 DN 129:5242
 TI Production of polyurethanes from renewable resources
 IN Scherzer, Dietrich; Hinz, Werner; Bruchmann, Bernd; Treuling, Ulrich
 PA BASF A.-G., Germany
 SO Ger. Offen., 4 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM C08G018-36
 ICS C08G018-77; C08L075-04; C08J005-04
 ICA C08G018-42; C08G018-48
 ICI C08G018-36, C08G101-00
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 19643816	A1	19980507	DE 1996-19643816	19961030 <--
PRAI	DE 1996-19643816		19961030		
AB	Biodegradable polyurethanes are manufd. by reaction of polyisocyanates and NCO-reactive compds. from renewable resources. A typical polyurethane foam was manufd. from 100 parts polyol component contg. castor oil 36, glycerol 30, Sovermol Pol 930 (OH no. 195) 30, water 2.5, Formrez UL 32 1, and Silicone B 8404 0.5 g and 170 parts isocyanate component based on lysine Et ester diisocyanate.				
ST	polyurethane foam manuf renewable resource precursor; lysine ethyl ester diisocyanate polyurethane foam; glycerol biodegradable polyurethane foam manuf; castor oil biodegradable polyurethane foam manuf				
IT	Biodegradable materials				
	(biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
IT	Polyurethanes, preparation				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
IT	Fatty acids, preparation				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(dimer acids, hydrogenated, polyurethane derivs.; biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
IT	Castor oil				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(polyurethane derivs.; biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
IT	Fats and Glyceridic oils, preparation				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(vegetable, polyurethane derivs.; biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
IT	56-81-5DP, 1,2,3-Propanetriol, polyurethanes, preparation 4254-76-6DP, Ethyl 2,6-diisocyanatohexanoate, polyurethanes 181719-73-3DP, Sovermol Pol 930, polyurethanes				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(biodegradable polyurethanes from renewable resources)				
RN	56-81-5DP				
RN	4254-76-6DP				
RN	181719-73-3DP				

L13 ANSWER 2 OF 2 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1998-262169 [24] WPIDS
 DNC C1998-081457
 TI Polyurethane preparation using an increase in materials - comprises reacting poly isocyanate(s) with compounds containing isocyanate reactive groups.
 DC A25

IN BRUCHMANN, B; HINZ, W; SCHERZER, D; TREULING, U
PA (BADI) BASF AG
CYC 1
PI DE 19643816 A1 19980507 (199824)* 4p C08G018-36 <--
ADT DE 19643816 A1 DE 1996-19643816 19961030
PRAI DE 1996-19643816 19961030
IC ICM C08G018-36
ICS C08G018-77; C08J005-04; C08L075-04
AB DE 19643816 A UPAB: 19980617
The preparation of polyurethane comprises reacting polyisocyanates (A)
with compounds (B) containing isocyanate reactive groups, where (A) and
(B) are produced from an increase in raw materials.
Also claimed are polyurethanes obtained as above.
ADVANTAGE - Good colour stability and waste can be shredded and
composted.
Dwg.0/0
FS CPI
FA AB
MC CPI: A05-G01B

=>

PTO 03-4651

German

Document No. 196 43 816 A1

Process for the Production of
Polyurethanes from Secondary Growth Raw Materials

[Verfahren zur Herstellung von
Polyurethanen aus nachwachsenden Rohstoffen]

Dr. Dietrich Scherzer et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

July 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Germany
<u>Document No.</u>	:	DE 196 43 816 A1
<u>Document Type</u>	:	Patent Application Laid Open to Inspection
<u>Language</u>	:	German
<u>Inventors</u>	:	Dr. Dietrich Scherzer, Dr. Werner Hinz, Dr. Bernd Bruchmann and Dr. Ulrich Treuling
<u>Applicant:</u>	:	BASF AG
<u>IPC</u>	:	C 08 G 18/36, C 08 G 18/77, C 08 L 75/04, C 08 J 5/04, // (C08G 18/36, 101:00) C08G 18/42, 18/48
<u>Application Date</u>	:	October 30, 1996
<u>Publication Date</u>	:	May 7, 1998
<u>Foreign Language Title</u>	:	Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen aus nachwachsenden Rohstoffen
<u>English Language Title</u>	:	Process for the Production of Polyurethanes from Secondary Growth Raw Materials

Specification

This invention relates to a process for the production of polyurethanes whose buildup components are made from secondary growth raw materials.

Polyurethanes have been known for a long time and are used for many different purposes. They are produced by a reaction of multifunctional isocyanates with H-functional components, especially polyols. The raw materials for the production of polyurethane are mostly of a petrochemical origin. Their poor recycling capability is a disadvantage in most polyurethanes, especially in the case of polyurethane foams and casting masses. Only chemical and thermal recycling can be considered in their case because the mentioned substances do not have any thermoplastic properties. Thermal recycling is debatable for economic reasons. A series of processes are known for chemical recycling. For example, DE-A-42 34 335 describes a process for the production of glycolysis polyols from polyurethane foams. But these processes can hardly be used in connection with filler-containing polyurethanes, for example, planar molded parts with fibers as reinforcing agents because the particular reinforcing agent remains in the reaction mixture as an

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

insoluble residue and must be removed by means of expensive methods.

Biological decomposition of polyurethanes, for example, by means of composting, is possible. But that results in aromatic amines as decomposition products from the customarily employed aromatic isocyanates. These decomposition products are carcinogenic and thus rule out any specifically targeted biological decomposition of polyurethanes.

The use of secondary growth raw materials for the production of raw materials is known.

Most natural oils contain double bonds as functional groups and these double bonds cannot be mixed directly with isocyanates. But it is possible to oxidize these double bonds into epoxy functions. These epoxy groups can then be opened and hydroxyl and amino groups can then be introduced by means of this opening step.

DE 10 42 565 describes the epoxidation of fatty acids with performic acid.

U.S. 3,475,499 describes the ring-opening mixing of epoxy alkanes with water and ethylene glycol.

DE 32 46 612 describes modified triglycerides with epoxide, ether and hydroxyl groups by means of partial ring opening of epoxidized fatty acid esters with alcohols.

DE 35 127 describes the ester polyols that are obtained by the ring-opening mixing of epoxidized esters and alcohols with carboxylic acids.

EP 113 798 describes the production of multifunctional oil-chemical polyols by mixing epoxidized fatty alcohols with multifunctional alcohols or phenols and possibly further mixing with EO/PO.

DE 41 25 031 and DE 42 03 077 describe methods for the production of hydroxylated fatty acid compounds by mixing epoxy fatty acid derivatives with compounds that contain active hydrogen in the presence of acid-activated alumina and/or silicates and/or activated carbons. The ring opening is also performed with polyethylene glycol.

Polyols, isolated directly from secondary growth raw materials, can often be used for the production of polyurethanes after simple chemical modification steps. Sucrose, sorbite, glycerin, castor oil and alkyl glucosides are mixed, alone or in a mixture with other coinitiators, with alkylene oxides to get polyetherols of the most varied functionality and OH number, in each case especially optimized for the production of hard to soft and high-density to low-density cell polyurethanes (see Oertel, Plastics Handbook, Volume 7: Polyurethanes, Chapter 3.1: Polyols, Hanser Publishers, 2nd edition, 1983).

Other polyols, obtained from secondary growth raw materials such as, for example, glycerin or castor oil in their natural form, already have hydroxyl groups that are reactive with respect to isocyanates and are directly suitable for the production of polyurethanes.

Isocyanates, made from secondary growth raw materials, are also known.

Stanford in Amer. Chem. Soc. Symp. Series, Vol. 385 (1989), Chapter 30: "Polyurethanes from Renewable Resources," describes the production and processing of polyurethanes of di- and polyisocyanates analogously to MDI starting with furfural, which is available from secondary growth raw materials.

EP 369 590 describes the use of dimer isocyanates obtained from dimeric fatty acids for the production of polyurethanes.

The production of isocyanates from amino acids and the further mixing procedure to get polyurethanes for films, coatings, adhesives, casting masses and bonding agents with especially improved light stability has been known for a long time. For example, FR 1 351 368 describes the production of carboxyalkylisocyanates and U.S. 3,281,378 describes the further mixing process for getting compact polyurethanes. JP 53 135 931, JP 57 077 656, JP 60 222 450 and JP 61 053 254 describe the production of (lysine ester) triisocyanates.

Numerous other patents describe the use of lysine diisocyanate as a possible (aliphatic) isocyanates along with other (aliphatic) isocyanates for the production of polyurethane coatings, paints, adhesives, packaging films, sealing materials, duromers and foams. For example, DE 36 30 667 describes the production of paints and EP 23 934 and U.S. 4,247,675 describe the production of weather-resistant coatings, EP 304 083 describes the production of adhesives, JO 3 239 715-A describes the production of moisture-resistant and temperature-stable softening foams.

Storey, in Polymer Composites, 1993, 14, 17-25, describes the production of biodegradable and bioresorbable polyurethanes from lysine diisocyanate and polylactide polyols. The decomposition products of these polyurethanes are lysine, lactic acid, glycerin and CO₂ and, thus, nontoxic natural substances.

WO 8905-830-A describes biodegradable and bioresorbable material for medicinal sutures on a lysine diisocyanate base.

DE 40 06 521 describes polyurethanes as coating for main material for medications to be taken orally on a base of lysine isocyanates.

U.S. 4,018,636 and U.S. 4,293,352 describe polyurethanes on a base of lysine isocyanates as bonding agents for explosives that are stable against water but that in aqueous acids or

ammonia can be decomposed for the recovery of explosive material.

EP 327 031 describes the use of lysine diisocyanate as aliphatic isocyanates for the production of PUR coatings.

The purpose behind the invention was to supply polyurethanes that are biodegradable without resulting in the generation of toxic or environmentally harmful decomposition products.

The object of the invention is a process for the production of polyurethanes, characterized in that both the polyol and the isocyanates components are made up of secondary growth raw materials as well as polyurethanes made according to these methods. The invention-based polyurethanes can be both compact and foamed. Preference is given to foamed polyurethanes, in particular, planar polyurethane molded bodies. The invention is particularly advantageous in connection with planar, foamed polyurethane molded bodies where natural fibers are used as reinforcing agent. The advantages reside first of all in the fact that the natural fibers are wetted better by the polyurethane systems that are based on secondary growth raw materials and that the molded bodies thus have a highly homogeneous structure. Besides, the entire molded part is completely biodegradable.

/2

Production employs the customary and known processes as they are used in polyurethane chemistry.

The invention-based polyurethanes are used in the same practical applications as the conventional polyurethanes.

The content of secondary growth raw materials in the polyurethanes can be more than 90% by weight. The rest can be made up of polyols on a base of petrochemical raw materials, for example, polyesterols from the mixture of aliphatic polycarboxylic acids with aliphatic alcohol components, polyethers alcohols from the reaction of H-functional compounds with lower alkylene oxides or the frequently used low-molecular chain extenders and/or crosslinkers.

The following can be said specifically regarding the employed polyurethane components on a base of secondary growth raw materials:

As isocyanates components, one preferably uses those that are obtained from the corresponding amino acids. These isocyanates are made mostly by means of the esterification of acid groups and the phosgenization of the amino groups of the amino acids. Preferably employed amino acids are dimeric fatty acid diisocyanate, lysine or their biuret or triisocyanurate derivatives, especially lysine.

As polyol components, one can employ hydroxyl-functional natural substances such as castor oil or tallow oil whose use for the production of polyurethanes is known.

One can also use polyols from reaction products of natural substances. That, for example, can include alkoxyated hydroxyfunctional natural substances, in particular, sugar such as sucrose, sorbite or mannite, or also glycerin-polyetherols.

In the context of the invention, one can also use low-molecular hydroxyfunctional natural substances such as glycerin or sugar alcohols as chain extenders or crosslinkers.

One can also use fatty acid esters that are modified by epoxidation and subsequent ring opening.

Particularly advantageous are molded bodies, especially planar structures with natural fibers as reinforcing agents. The polyurethane systems from secondary growth raw materials result in better wetting than do the usual polyurethane systems from aromatic polyisocyanates and long-chain polyalkoxypolyols. Waste from such products can be shredded and composted.

Another advantage of polyurethanes on a base of amino acid polyisocyanates resides in their color stability. Polyurethanes made from aromatic polyisocyanates will turn yellow already after a short time; on the other hand, the invention-based polyurethanes will not lose their color even after a long time.

The invention will now be explained in greater detail with the following examples:

Example

Polyol component:

Castor oil: 36.00 g

Glycerin: 30.00 g

Sovermol Pol 930: 30.00 g (Henkel Company, OH № 195)

Water: 2.50 g

Formrec UL 32: 1.00 g (Witco Company)

Silicon B 8404: 0.50 g (Goldschmidt Company)

Isocyanate component: Lysine ethyl ester diisocyanate (2,6-diisocyanateoethylhexanoate, NCO content: 37.2%)

Mixing ratio (polyol isocyanates component) = 100 : 170

Polyol and isocyanates component were intimately mixed for 30 seconds in a 1,000-ml plastic beaker and were then poured into a second beaker.

End Properties

Start time: 25 sec

Start time: 25 sec

Decomposition time: 40 sec

Buildup time: 60 sec

Density: 48 g/l

The foam is very white and remains unchanged after 30 days of storage in sunlight. It is decomposed into unobjectionable residues by microorganisms.

Comparison Example

Polyol component:

Castor oil: 36.00 g

Glycerin: 30.00 g

Sovermol Pol 930: 30.00 g (Henkel Company, OH № 195)

Water: 2.50 g

Formrec UL 32: 1.00 g (Witco Company)

Silicon B 8404: 0.50 g (Goldschmidt Company)

Isocyanate component: Luprant M20 (polymeric diphenylmethane diisocyanate, NCO content: 31.3%, viscosity 200 mPas)

Mixing ratio (polyol isocyanates component) = 100 : 202

Polyol and isocyanates component were intimately mixed for 30 seconds in a 1,000-ml plastic beaker and were then poured into a second beaker.

End Properties

Start time: 18 sec

Decomposition time: 35 sec

Buildup time: 54 sec

Density: 43 g/l

The foam is beige and turns brown also after 30 days of storage in sunlight. It is decomposed by microorganisms to form residues that may contain aromatic amines.

Claims

1. Process for the production of polyurethanes by mixing polyisocyanate (A) with compounds that contain groups that react with isocyanates (B), **characterized in** that (A) and (B) are made from secondary growth raw materials.

2. Process according to Claim 1, characterized in that (A) is made from amino acid esters.

3. Process according to Claim 2, characterized in that (A) is made from lysine acid esters. /3

4. Process according to Claim 1, characterized in that (B) is made from vegetable oils.

5. Process according to Claim 1, characterized in that (B) is made of vegetable oils or their derivatives that contain hydroxyl groups.

6. Process according to Claim 1, characterized in that the share of secondary growth raw materials in A+B amounts to at least 90% by weight.

7. Polyurethanes, which can be made according to Claim 1.

8. Polyurethanes according to Claim 7, characterized in that this involves foamed polyurethanes.

9. Polyurethanes according to Claim 7, characterized in that they contain natural fibers as reinforcing agent.



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 43 816 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 43 816.0
㉑ Anmeldetag: 30. 10. 96
㉒ Offenlegungstag: 7. 5. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/36
C 08 G 18/77
C 08 L 75/04
C 08 J 5/04
// (C08G 18/36,
101:00)C08G 18/42,
18/48

DE 196 43 816 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Scherzer, Dietrich, Dr., 67433 Neustadt, DE; Hinz,
Werner, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Bruchmann,
Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Treuling, Ulrich,
Dr., 64625 Bensheim, DE

PTO 2003-4651

S.T.I.C. Translations Branch

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen aus nachwachsenden Rohstoffen
- ㉗ Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten (A) mit Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten (B), dadurch gekennzeichnet, daß (A) und (B) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

DE 196 43 816 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, deren Aufbaukomponente aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

Polyurethane sind seit langem bekannt und werden vielseitig eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt durch Reaktion von mehrfunktionellen Isocyanaten mit H-funktionellen Verbindungen, insbesondere Polyolen. Die Rohstoffe zur Polyurethanherstellung sind zumeist petrochemischer Herkunft. Nachteilig bei den meisten Polyurethanen, insbesondere bei Polyurethan-Schäumen und -Vergußmassen, ist ihre schlechte Recycelbarkeit. Da die genannten Stoffe keine thermoplastischen Eigenschaften besitzen, kommt bei ihnen nur chemisches und thermisches Recycling in Frage. Das thermische Recycling ist aus ökologischen Gründen umstritten. Zum chemischen Recycling sind eine Reihe von Verfahren bekannt. So beschreibt DE-A-42 34 335 ein Verfahren zur Herstellung von Glykolysepolyolen aus Polyurethanschäumen. Derartige Verfahren sind jedoch bei fullstoffhaltigen Polyurethanen, beispielsweise flächigen Formteilen mit Fasern als Verstärkungsmittel, kaum anwendbar, da die Verstärkungsmittel als unlöslicher Rest im Reaktionsgemisch verbleibt und aufwendig entfernt werden muß.

Ein biologischer Abbau von Polyurethanen, beispielsweise durch Kompostieren, ist möglich. Hierbei entstehen jedoch aus den üblicherweise verwendeten aromatischen Isocyanaten aromatische Amine als Abbauprodukte. Diese sind cancerogen und schließen damit einen gezielten biologischen Abbau von Polyurethanen aus.

Bekannt ist der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen bei der Herstellung von Polyurethanen.

So enthalten die meisten natürlichen Öle als funktionelle Gruppen Doppelbindungen, welche nicht direkt mit Isocyanaten zur Umsetzung gebracht werden können. Es ist jedoch möglich, diese Doppelbindungen zu Epoxyfunktionen zu oxidieren. Die Epoxygruppen können dann geöffnet und durch diesen Öffnungsschritt Hydroxyl- und Aminogruppen eingeführt werden.

DE 10 42 565 beschreibt die Epoxidierung von Fettsäuren mit Perameisensäure.

US 3 475 499 beschreibt die ringöffnende Umsetzung von Epoxyalkanen mit Wasser und Ethylenglykol.

DE 32 46 612 beschreibt modifizierte Triglyzeride mit Epoxid, Ether und Hydroxylgruppen durch partielle Ringöffnung epoxidierter Fettsäureester mit Alkoholen.

DE 39 35 127 beschreibt die Esterpolyole erhalten durch die ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Estern und Alkoholen mit Carbonsäuren.

EP 113 798 beschreibt die Herstellung von mehrfunktionellen oleochemischen Polyolen durch Umsetzung epoxidierter Fettalkohole mit mehrfunktionellen Alkoholen oder Phenolen und gegebenenfalls weiterer Umsetzung mit EO/PO.

DE 41 25 031 und DE 42 03 077 beschreiben Verfahren zur Herstellung hydroxylierter Fettsäureverbindungen durch Umsetzung von Epoxyfettsäurederivaten mit aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von säureaktivierten Tonerden und/oder Silikaten und/oder Aktivkohlen. Auch mit Polyethylenglykol wird die Ringöffnung durchgeführt.

Direkt aus nachwachsenden Rohstoffen isolierte Polyole können oft nach einfachen chemischen Modifizierungsschritten zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Sucrose, Sorbit, Glycerin, Rizinusöl und Alkylglucoside werden allein oder im Gemisch mit weiteren Cointiatoren mit Alkylenoxiden zu Polyetherolen unterschiedlichster Funktionalität und OH-Zahl, jeweils speziell optimiert zur

Herstellung harter bis weicher und hoch bis niedrigdichter zelliger Polyurethane, umgesetzt (s. Oertel, Kunststoffhandbuch Band 7: Polyurethane, Kapitel 3.1: Polyole, Hanser Verlag, 2. Auflage 1983).

Andere aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Polyole, wie beispielsweise Glycerin oder Rizinusöl, besitzen in ihrer natürlichen Form bereits gegenüber Isocyanaten reaktive Hydroxylgruppen und sind unmittelbar zur Herstellung von Polyurethanen geeignet.

Aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte Isocyanate sind ebenfalls bekannt.

Stanford in Amer. Chem. Soc. Symp. Series, Vol. 385 (1989), Chapter 30: Polyurethanes from Renewable Resources, beschreibt die Herstellung und Verarbeitung zu Polyurethanen von Di- und Polyisocyanaten analog MDI, ausgehend von Furfural welches aus nachwachsenden Rohstoffen verfügbar ist.

EP 369 590 beschreibt die Verwendung von aus Dimerfettsäuren gewonnenem Dimerisocyanat zur Herstellung von Polyurethanen.

Die Herstellung von Isocyanaten aus Aminosäuren und die weitere Umsetzung zu Polyurethanen für Filme, Coatings, Klebstoffen, Vergußmassen und Bindern mit insbesondere verbesserter Lichtstabilität ist seit langem bekannt. So beschreibt FR 1 351 368 die Herstellung von Carboxylalkylisocyanaten und US 3 281 378 die weitere Umsetzung zu kompakten Polyurethanen. JP 53 135 931, JP 57 077 656, JP 60 222 450 und JP 61 053 254 beschreiben die Herstellung von (Lysinester) Triisocyanaten.

Zahlreiche weitere Patente beschreiben die Verwendung von Lysindisocyanat als ein mögliches (aliphatisches) Isocyanat neben anderen (aliphatischen) Isocyanaten zur Herstellung von Polyurethan-Coatings, -Lacken, -Klebstoffen, -Verpackungsfilmen, -Dichtungsmaterialien, -Duromeren und -Schäumen. So beschreiben DE 36 30 667 die Herstellung von Lacken und EP 23 934 und US 4 247 675 die Herstellung von wetterbeständigen Coatings, EP 304 083 die Herstellung von Klebstoffen, JO 3 239 715-A die Herstellung von feuchtigkeits- und temperaturbeständigen Weichschäumen.

Storey, in Polymer Composites, 1993, 14, 17-25, beschreibt die Herstellung biologisch abbaubarer und bioresorbierbarer Polyurethane aus Lysindisocyanat und Polylactidpolyolen. Die Abbauprodukte dieser Polyurethane sind Lysin, Milchsäure, Glycerin und CO₂ und somit ungiftige Naturstoffe.

WO 8905-830-A beschreibt bioabbaubares und bioresorbierbares Material für medizinische Nähte auf Lysindisocyanatbasis.

DE 40 06 521 beschreibt Polyurethane als Coating oder Hauptmaterial für oral einzunehmende Medikamente auf Lysinisocyanatbasis.

US 4 018 636 und US 4 293 352 beschreiben Polyurethane auf Lysinisocyanatbasis als Binder für Sprengstoffe, welche gegen Wasser stabil, jedoch in wäßrigen Säuren oder Ammoniak zur Sprengstoffrückgewinnung abgebaut werden können.

EP 327 031 beschreibt die Verwendung von Lysindisocyanat als aliphatisches Isocyanat zur Herstellung von PUR-Beschichtungen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyurethane bereitzustellen, die biologisch abbaubar sind, ohne daß es zur Entstehung von giftigen oder umweltschädigenden Abbauprodukten kommt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Polyol- als auch die Isocyanatkomponente aus nachwachsenden Rohstoffen aufgebaut sind, sowie nach diesen

Verfahren hergestellte Polyurethane. Die erfindungsgemäßen Polyurethane können sowohl kompakt als auch geschäumt sein. Bevorzugt sind geschäumte Polyurethane, insbesondere flächige Polyurethan-Formkörper. Besonders vorteilhaft ist die Erfindung bei flächigen, geschäumten Polyurethan-Formkörpern, wobei als Verstärkungsmittel Naturfasern eingesetzt werden. Die Vorteile liegen zum einen darin, daß die Naturfasern von den auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Polyurethansystemen besser benetzt werden und somit die Formkörper in ihrem Aufbau sehr homogen sind. Zum anderen ist das gesamte Formteil vollständig biologisch abbaubar.

Die Herstellung erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren, wie sie in der Polyurethanchemie angewandt werden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt in den gleichen Anwendungen wie die herkömmlicher Polyurethane.

Der Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen in den Polyurethanen kann größer 90 Gew.-% betragen. Den Rest können Polyole auf Grundlage petrochemischer Grundstoffe bilden, beispielsweise Polyesterole aus der Umsetzung aliphatischer Polycarbonsäuren mit aliphatischen Alkoholkomponenten, Polyetheralkoholen aus der Reaktion von H-funktionellen Verbindungen mit niederen Alkylenoxiden oder die häufig eingesetzten niedermolekularen Kettenverlängerer und/oder Vernetzer.

Zu den eingesetzten Polyurethan-Komponenten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Als Isocyanatkomponenten werden vorzugsweise solche eingesetzt, die aus den entsprechenden Aminosäuren erhalten werden. Die Herstellung dieser Isocyanate erfolgt zu meist durch Veresterung der Säuregruppen und Phosgenierung der Aminogruppen der Aminosäuren. Bevorzugt verwendete Aminosäuren sind Dimerfettsäure-diisocyanat, Lysin oder deren Biuret- oder Triisocyanuratderivate, insbesondere Lysin.

Als Polyolkomponenten können hydroxylfunktionelle Naturstoffe, wie Rizinusöl oder Tallöl, deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen bekannt ist, eingesetzt werden.

Möglich ist auch der Einsatz von Polyolen aus Reaktionsprodukten von Naturstoffen. Das können beispielsweise alkoxylierte hydroxylfunktionelle Naturstoffe, insbesondere Zucker wie Sucrose, Sorbit oder Mannit, oder auch Glycerin-Polyetherole sein.

Möglich im Sinne der Erfindung ist auch der Einsatz von niedermolekularen hydroxylfunktionellen Naturstoffen wie Glycerin oder Zuckeralkohole als Kettenverlängerer oder Vernetzer.

Möglich ist auch der Einsatz von durch Epoxidierung und anschließende Ringöffnung modifizierten Fettsäureestern.

Besonders vorteilhaft sind Formkörper, insbesondere Flächengebilde, mit Naturfasern als Verstärkungsmittel. Die Polyurethansysteme aus nachwachsenden Rohstoffen führen zu einer besseren Benetzung als die üblichen Polyurethansysteme aus aromatischen Polyisocyanaten und langket tigen Polyalkoxypolyole. Abfälle aus derartigen Produkten können geschreddert und kompostiert werden.

Ein weiterer Vorteil von Polyurethanen auf Basis von Aminosäuren-Polyisocyanaten liegt in ihrer Farbstabilität. Während Polyurethane aus aromatischen Polyisocyanaten bereits nach kurzer Zeit vergilben, verändern die erfindungsgemäßen Polyurethane ihre Farbe auch nach langer Zeit nicht.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel

Polyolkomponente:
 Rizinusöl: 36,00 g
 Glycerin: 30,00 g
 Sovermol Pol 930: 30,00 g (Fa. Henkel, OH-Zahl 195)
 Wasser: 2,50 g
 Formrez UL 32: 1,00 g (Fa. Witco)
 Silicon B 8404: 0,50 g (Fa. Goldschmidt)
 Isocyanatkomponente: Lysinethylesterdiisocyanat (2,6-Diisocyanatoethylhexanoat, NCO-Gehalt: 37,2%)
 Mischungsverhältnis (Polyol-/Isocyanatkomponente) = 100 : 170

In einem 1000 ml Kunststoffbecher wurden Polyol und Isocyanatkomponente für 30 sec innig vermischt und in einen zweiten Becher umgeschüttet.

Eigenschaften

Startzeit: 25 sec
 Startzeit: 25 sec
 Abb.Zeit: 40 sec
 Steigzeit: 60 sec
 Dichte: 48 g/l

Der Schaum ist sehr weiß und bleibt nach 30 Tagen Lagerung im Sonnenlicht unverändert. Er wird durch Mikroorganismen zu unbedenklichen Rückständen abgebaut.

Vergleichsbeispiel

Polyolkomponente:
 Rizinusöl: 36,00 g
 Glycerin: 30,00 g
 Sovermol Pol 930: 30,00 g (Fa. Henkel, OH-Zahl 195)
 Wasser: 2,50 g
 Formrez UL 32: 1,00 g (Fa. Witco)
 Silicon B 8404: 0,50 g (Fa. Goldschmidt)
 Isocyanatkomponente: Luprant M20 (polymeres Diphenylmethandiisocyanat NCO-Gehalt: 31,3% Viskosität 200 mPas)
 Mischungsverhältnis (Polyol-/Isocyanatkomponente) = 100 : 202

In einen 1000 ml Kunststoffbecher wurden Polyol und Isocyanatkomponente für 30 sec innig vermischt und in einen Becher umgeschüttet.

Eigenschaften

Startzeit: 18 sec
 Abb.Zeit: 35 sec
 Steigzeit: 54 sec
 Dichte: 43 g/l

Der Schaum ist beige und wird auch nach 30 Tagen Lagerung im Sonnenlicht braun. Er wird durch Mikroorganismen zu Rückständen, die aromatische Amine enthalten können, abgebaut.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethane durch Umsetzung von Polyisocyanaten (A) mit Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten (B), **dadurch gekennzeichnet**, daß (A) und (B) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (A) aus Aminosäureestern hergestellt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

net, daß (A) aus Lysinsäureestern hergestellt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) aus pflanzlichen Ölen hergestellt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) Hydroxylgruppen enthaltende pflanzliche Öle oder deren Derivate sind. 5

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil nachwachsender Rohstoffe in A+B mindestens 90 Gew.-% beträgt.

7. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 1. 10

8. Polyurethane nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um geschäumte Polyurethane handelt.

9. Polyurethane nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Naturfasern als Verstärkungsmittel 15 enthalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65